

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

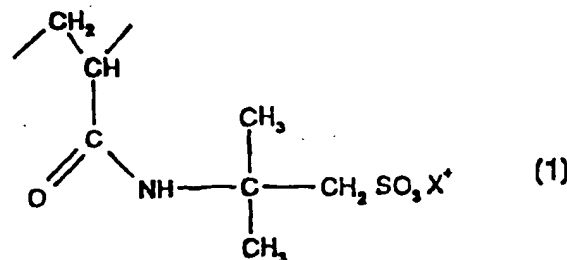
(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>A61K 7/06, 7/48</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/00094</b> (43) Date de publication internationale: <b>8 janvier 1998 (08.01.98)</b>
(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR97/01098</b> (22) Date de dépôt international: <b>18 juin 1997 (18.06.97)</b> (30) Données relatives à la priorité: 96/08107                      28 juin 1996 (28.06.96) <b>FR</b> (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): <b>L'OREAL</b> [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): <b>DUPUIS, Christine</b> [FR/FR]; 15, rue Seveste, F-75018 Paris (FR). <b>HANSENNE,</b> Isabelle [FR/FR]; 156, rue Legendre, F-75017 Paris (FR). <b>MAUBRU, Mireille</b> [FR/FR]; 7, avenue d'Epremesnil, F- 78400 Chatou (FR). <b>SEBILLOTTE-ARNAUD, Laurence</b> [FR/FR]; 18, rue de la Bergère, F-94240 L'Hay les Roses (FR). <b>LORANT, Raluca</b> [FR/FR]; 35, rue des Eglantiers, F- 94320 Thiais (FR). (74) Mandataire: <b>MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - D.P.I., 90, rue</b> <b>du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).</b>	(81) Etats désignés: <b>BR, CA, JP, KR, PL, RU, US.</b> Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des</i> <i>revendications, sera republiée si de telles modifications sont</i> <i>reçues.</i>	

(54) Title: **USE IN COSMETICS OF A CROSS-LINKED AND AT LEAST 90 % NEUTRALISED POLY (2-ACRYLAMIDO 2-METHYLPROPANE SULPHONIC ACID) AND TOPICAL COMPOSITIONS CONTAINING SAME**

(54) Titre: **UTILISATION EN COSMETIQUE D'UN POLY(ACIDE 2-ACRYLAMIDO 2-METHYLPROPANE SULFONIQUE) RETICULE ET NEUTRALISE A AU MOINS 90 % ET COMPOSITIONS TOPIQUES LES CONTENANT**

## (57) Abstract

The invention discloses the use as cosmetic product of cross-linked and at least 90 % neutralised poly(2-acrylamido 2-methylpropane sulphonic acid) polymers. They comprise in general, distributed randomly: a) 90 to 99.9 wt.% of units of general formula (1) in which X<sup>+</sup> represents a cation or a mixture of cations, at most 10 % mol of the cations X<sup>+</sup> can be protons H<sup>+</sup>; b) 0.01 to 10 wt.% of cross-linking units derived from at least one monomer having at least two olefinic double-bonds; the weight proportions being defined with respect to the polymer total weight. The invention concerns particularly their use as thickening and/or gelling agent in cosmetic and/or dermatological compositions.



## (57) Abrégé

La présente demande concerne l'utilisation comme produit cosmétique de polymères poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et neutralisés à au moins 90 %. Ils comprennent en général, distribués de façon aléatoire: (a) de 90 à 99,9 % en poids de motifs de formule générale (1) dans laquelle X<sup>+</sup> désigne un cation ou un mélange de cations, au plus 10 % mol des cations X<sup>+</sup> pouvant être des protons H<sup>+</sup>; (b) de 0,01 à 10 % en poids de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux doubles-liaisons oléfiniques; les proportions en poids étant définies par rapport au poids total du polymère. La présente demande concerne en particulier leur utilisation comme agent épaississant et/ou gélifiant dans des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques.

# UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BK	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KP	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire		République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

UTILISATION EN COSMETIQUE D'UN POLY(ACIDE 2-ACRYLAMIDO 2-METHYLPROPANE SULFONIQUE) RETICULE ET NEUTRALISE A AU MOINS 90%  
ET COMPOSITIONS TOPIQUES LES CONTENANT

5 La présente demande concerne l'utilisation comme produit cosmétique de polymères réticulés poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) neutralisés à au moins 90% et les compositions cosmétiques ou dermatologiques le contenant

10 Les compositions cosmétiques ou dermatologiques présentent en général une viscosité élevée et sont pour la plupart formulées sous une forme liquide épaissie telle qu'un lait, une crème, un gel ou une pâte. Ce type de présentation est très appréciée par le consommateur ; il correspond le plus souvent à une préoccupation pratique pour le formulateur : faciliter la prise du produit hors de son conditionnement sans perte significative, limiter la diffusion du produit à la zone locale de traitement et pouvoir  
15 l'utiliser dans des quantités suffisantes pour obtenir l'effet cosmétique ou dermatologique recherché.

Cet objectif est important pour les formulations telles que celles des produits pour le soin, l'hygiène ou le maquillage qui doivent bien s'étaler de façon homogène sur la  
20 surface locale à traiter ainsi que les compositions capillaires qui doivent bien s'étaler et se répartir de façon régulière le long des fibres kératiniques et ne pas ruisseler sur le front, la nuque ou le visage ou dans les yeux.

Pour satisfaire à ces conditions, on augmente la viscosité des compositions par l'ajout  
25 de polymères épaississants et/ou gélifiants.

On connaît dans l'état de la technique des homopolymères poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) comme les produits commerciaux COSMEDIA HSP1160 et RHEOTIK 8011 de la société HENKEL. Ils sont utilisés comme agents épaississants  
30 et/ou gélifiants dans de nombreuses formulations cosmétiques. Ces polymères ne permettent pas d'obtenir des compositions stables et homogènes pouvant atteindre des viscosités élevées dans une large gamme de pH. Ils conduisent le plus souvent à des gels fluides, hétérogènes, filants et collants.

La demanderesse a découvert de manière surprenante une nouvelle famille de polymères épaississants et/ou gélifiants permettant d'obtenir un très grand nombre de formulations cosmétiques et dermatologiques pouvant contenir des supports de nature différente.

5

L'invention a pour objet l'utilisation comme produits cosmétiques de polymères poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et neutralisés à au moins 90% et que l'on définiera plus en détail dans la suite de la description.

- 10 L'invention concerne en particulier leur utilisation comme agent épaississant et/ou gélifiant dans des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques.

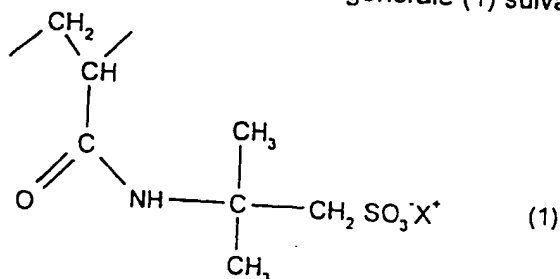
Ces polymères permettent notamment de préparer de nombreuses compositions aqueuses, dans une large gamme de pH, dont la viscosité reste stable dans le temps à température ambiante ou à des températures plus élevées.

15

Ils permettent en outre de réaliser des gels aqueux transparents, homogènes, non-coulants, non-filants, doux et glissants à l'application et stables à la conservation.

- 20 Les polymères poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et pratiquement ou totalement neutralisés, conformes à l'invention, sont hydrosolubles ou gonflables dans l'eau. Ils sont en général caractérisés par le fait qu'ils comprennent, distribués de façon aléatoire :

- 25 a) de 90 à 99,9% en poids de motifs de formule générale (1) suivante :



dans laquelle X<sup>+</sup> désigne un cation ou un mélange de cations, au plus 10% mol des cations X<sup>+</sup> pouvant être des protons H<sup>+</sup> ;

b) de 0,01 à 10% en poids de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux doubles-liaisons oléfiniques ; les proportions en poids étant définis par rapport au poids total du polymère.

5 De façon préférentielle, les polymères de l'invention comportent un nombre de motifs de formule (1) dans une quantité suffisamment élevée pour obtenir des particules de polymère dont le volume hydrodynamique en solution d'eau présente un rayon allant de 10 à 500 nm et dont la distribution est homogène et unimodale.

10 Les polymères selon l'invention plus particulièrement préférés comprennent de 98 à 99,5 % en poids de motifs de formule (1) et de 0,2 à 2 % en poids de motifs réticulants.

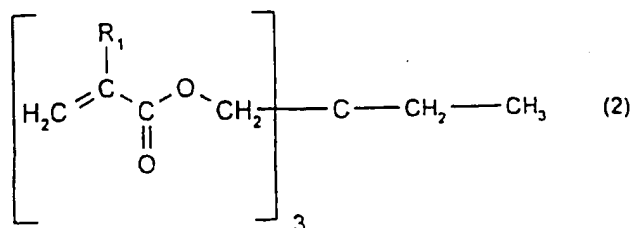
15  $X^+$  représente un cation ou un mélange de cations choisis en particulier parmi un proton, un cation de métal alcalin, un cation équivalent de celui d'un métal alcalino-terreux ou l'ion ammonium.

Plus particulièrement, 90 à 100% mole des cations sont des cations  $NH_4^+$  et 0 à 10% mole sont des protons ( $H^+$ ).

20

Les monomères de réticulation ayant au moins deux doubles-liaisons oléfiniques sont choisis par exemple parmi le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-éther, le tétrallyl-oxéthanoyl ou d'autres allyl ou vinyléthers alcools polyfonctionnels, le diacrylate de tétraéthylène-  
25 glycol, la triallylamine, le triméthylolpropane-diallyléther, le méthylène-bis-acrylamide ou le divinylbenzène.

Les monomères de réticulation ayant au moins deux doubles-liaisons oléfiniques sont plus particulièrement choisis parmi ceux répondant à la formule générale (2) suivante :



dans laquelle  $R_1$  désigne un atome d'hydrogène ou un alkyle en  $C_1$ - $C_4$  et plus particulièrement méthyle (triméthylol propane triacrylate).

La réaction de polymérisation des polymères de l'invention produit non seulement des chaînes linéaires mais aussi des molécules de polymère ramifiées ou réticulées. Ces molécules peuvent être caractérisées notamment par leur comportement rhéologique dans l'eau mais plus particulièrement par la diffusion de la lumière dynamique.

Dans le cas de la caractérisation des molécules par la diffusion de la lumière dynamique, on mesure la distribution du volume hydrodynamique des structures du polymère. Les macromolécules dissoutes dans l'eau sont flexibles et entourées par une enveloppe de solvation formée de molécules d'eau. Avec des polymères chargés comme ceux de l'invention, la taille des molécules dépend de la quantité de sel dans l'eau. Dans les solvants polaires, la charge uniforme le long de la chaîne principale du polymère conduit à une expansion importante de la chaîne polymérique. Le fait d'accroître la quantité de sel augmente la quantité d'électrolyte dans le solvant et écran les charges uniformes du polymère. En plus des molécules transportées dans l'enveloppe de solvation, les molécules de solvant sont fixées dans les cavités du polymère. Dans ce cas, les molécules de solvant font partie des macromolécules en solution et se déplacent à la même vitesse moyenne. Ainsi, le volume hydrodynamique décrit la dimension linéaire de la macromolécule et de ces molécules de solvation.

Le volume hydrodynamique  $v_h$  est déterminé par la formule suivante :

$$v_h = M/N_A \times (V_2 + dV_1)$$

avec :

M désignant la masse en grammes de la macromolécule non-dissoute ;

$N_A$  désignant le nombre d'Avogadro ;

$V_1$  désignant le volume spécifique du solvant ;

$V_2$  désignant le volume spécifique de la macromolécule ;

d la masse en grammes du solvant qui est associé avec 1 gramme de macromolécule non-dissoute.

Si la particule hydrodynamique est sphérique, il est alors facile de calculer à partir du volume hydrodynamique le rayon hydrodynamique par la formule :

$$v_h = 4\pi R^3/3$$

5

avec R désignant le rayon dynamique.

Les cas où les particules hydrodynamiques sont des sphères parfaites sont extrêmement rares. La majorité des polymères synthétiques impliquent des structures compactées ou des ellipsoïdes à haute excentricité. Dans ce cas, la détermination du rayon s'effectue sur une sphère qui est équivalente d'un point de vue frottement à la forme de la particule considérée.

En règle générale, on travaille sur des distributions de poids moléculaire et donc sur des distributions de rayon et de volume hydrodynamique. Pour les systèmes polydispersés, on doit calculer la distribution des coefficients de diffusion. De cette distribution, on en déduit les résultats relatifs à la distribution radiale et à la distribution des volumes hydrodynamiques.

Les volumes hydrodynamiques des polymères de l'invention sont en particulier déterminés par diffusion de la lumière dynamique à partir des coefficients de diffusion D selon STOKES-EINSTEIN de formule :  $D = kT/6\pi\eta R$  où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue en degrés Kelvin,  $\eta$  est la viscosité du solvant (eau) et R est le rayon hydrodynamique.

25

Ces coefficients de diffusion D sont mesurés selon la méthode de caractérisation d'un mélange de polymères par diffusion au LASER décrite dans les références suivantes :

- (1) Pecora, R ; Dynamic Light Scattering ; Plenum Press, New York, 1976 ;
- (2) Chu, B ; Dynamic Light Scattering ; Academic Press, New York, 1994 ;
- (3) Schmitz, KS ; Introduction to Dynamic Light Scattering ; Academic Press, New York, 1990 ;
- (4) Provincher S.W. ; Comp. Phys., 27, 213, 1982 ;
- (5) Provincher S.W. ; Comp. Phys., 27, 229, 1982 ;



(6) ALV Laservertriebsgesellschaft mbH, Robert Bosch Str. 47, D-63225 Langen, Germany ;

(7) ELS-Reinheimer Strasse 11, D-64846 Gross-Zimmern, Germany ;

(8) CHI WU et al , Macromolecules, 1995, 28,4914-4919.

5

Les polymères particulièrement préférés sont ceux présentant une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD, mobile 4, à une vitesse de rotation de 100 tours/minutes dans une solution d'eau à 2 % et à 25 °C supérieure ou égale à 1000 cps et plus préférentiellement allant de 5000 à 40000 cps et plus particulièrement de  
10 6500 à 35000 cps.

Les poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés de l'invention peuvent être obtenus selon le procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

15

(a) on disperse ou on dissout le monomère acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique sous forme libre dans une solution de tertio-butanol ou d'eau et de tertio-butanol ;

20 (b) on neutralise la solution ou la dispersion de monomère obtenue en (a) par une ou plusieurs bases minérales ou organiques, de préférence l'ammoniaque  $\text{NH}_3$ , dans une quantité permettant d'obtenir un taux de neutralisation des fonctions acides sulfoniques du polymère allant de 90 à 100% ;

25 (c) on ajoute à la solution ou dispersion obtenue en (b), le ou les monomères réticulants ;

(d) on effectue une polymérisation radicalaire classique en la présence d'amorceurs de radicaux libres à une température allant de 10 à 150°C ; le polymère précipitant dans  
30 la solution ou la dispersion à base de tertio-butanol.

Un autre objet de l'invention consiste en des compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé à au moins  
35 90% tel que décrit précédemment.

Les poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés, pratiquement ou totalement neutralisés sont présents dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques de l'invention dans des concentrations allant préférentiellement de  
5 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition et plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids.

Les compositions de l'invention contiennent un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec toutes les  
10 matières kératiniques telles que la peau, les ongles, les muqueuses et les cheveux ou toute autre zone cutanée du corps.

Les compositions contiennent de préférence un milieu aqueux cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable. Elles présentent un pH pouvant aller de préférence  
15 de 1 à 13 et plus préférentiellement de 2 à 12.

Le milieu cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable des compositions selon l'invention est plus particulièrement constitué d'eau et éventuellement de solvants organiques cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptables.

20

Les solvants organiques peuvent représenter de 5 % à 98 % du poids total de la composition. Ils peuvent être choisis dans le groupe constitué par les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques lipophiles, les solvants amphiphiles ou leurs mélanges.

25

Parmi les solvants organiques hydrophiles, on peut citer par exemple des mono-alcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 8 atomes de carbone comme l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol, l'isobutanol ; des polyéthylène glycols ayant de 6 à 80 oxydes d'éthylène ; des polyols tels que le propylène glycol, le  
30 butylène glycol, le glycérol, le sorbitol ; les mono- ou di-alkyle d'isosorbide dont les groupements alkyle ont de 1 à 5 atomes de carbone comme le diméthyl isosorbide ; les éthers de glycol comme le diéthylène glycol mono-méthyl ou mono-éthyl éther et les éthers de propylène glycol comme le dipropylène glycol méthyl éther.

Comme solvants organiques amphiphiles, on peut citer des polyols tels que des dérivés de polypropylène glycol (PPG) tels que les esters de polypropylène glycol et d'acide gras, de PPG et d'alcool gras comme le PPG-23 oléyl éther et le PPG-36 oléate.

5

Comme solvants organiques lipophiles, on peut citer par exemple les esters gras tels que l'adipate de diisopropyle, l'adipate de dioctyle, les benzoates d'alkyle.

10 Afin que les compositions cosmétiques ou dermatologiques de l'invention soient plus agréables à utiliser (plus douce à l'application, plus nourrissante, plus émolliente), il est possible d'ajouter une phase grasse dans le milieu de ces compositions.

La phase grasse représente de préférence, de 0 % à 50 % du poids total de la composition.

15

Cette phase grasse peut comporter une ou plusieurs huiles choisies de préférence dans le groupe constitué par :

- 20
- les silicones volatiles ou non-volatiles, linéaires, ramifiées ou cycliques, organo-modifiées ou non, hydrosolubles ou liposolubles,
  - les huiles minérales telles que l'huile de paraffine et de vaseline,
  - les huiles d'origine animale telles que le perhydrosqualène,
  - les huiles d'origine végétale telles que l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile d'arachide, l'huile de macadamia, l'huile de pépins de raisin, l'huile de colza, l'huile de coprah,

25

  - les huiles synthétiques telles que l'huile de purcellin, les isoparaffines,
  - les huiles fluorées et perfluorées,
  - les esters d'acides gras tels que l'huile de Purcellin.

30 Elle peut aussi comporter comme matière grasse un(e) ou plusieurs alcools gras, acides gras (acide stéarique) ou cires (paraffine, cires de polyéthylène, carnauba, cire d'abeilles).

De façon connue, toutes les compositions de l'invention peuvent contenir des adjuvants habituels dans les domaines cosmétique et dermatologique, d'autres gélifiants et/ou épaississants classiques ; des polymères ; des émulsionnants ; des tensio-actifs ; des agents hydratants ; des émollients ; des filtres solaires ; des actifs hydrophiles ou lipophiles comme des céramides ; des agents anti-radicaux libres ; des répulsifs pour insectes ; des agents amincissants ; des bactéricides ; des séquestrants ; des antipelliculaires ; des antioxydants ; des conservateurs ; des agents alcalinisants ou acidifiants ; des parfums ; des charges ; des matières colorantes. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans les domaines considérés.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes appropriées pour une application topique, notamment sous forme de solutions du type lotion ou sérum ; sous forme de gels aqueux ; sous forme d'émulsions obtenues par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H), de consistance liquide, semi-liquide ou solide telles que des laits, des crèmes plus ou moins onctueuses, des pâtes. Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées comme produits rincés ou comme produits non-rincés capillaires notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement, le maintien de la coiffure ou la mise en forme des fibres kératiniques telles que les cheveux.

Elles peuvent être des produits de coiffage tels que des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompes ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de

conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Les compositions de l'invention peuvent être également des shampooings, des compositions à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampooing, une  
5 coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.

Les compositions de l'invention peuvent être également utilisées comme produit de soin et/ou l'hygiène tels que des crèmes de protection, de traitement ou de soin pour le visage, pour les mains ou pour le corps, des laits corporels de protection ou de soin,  
10 des lotions, gels ou mousses pour le soin de la peau et des muqueuses ou pour le nettoyage de la peau.

Les compositions de l'invention peuvent être également utilisées comme produit  
15 antisolaires.

Les compositions peuvent également consister en des préparations solides constituant des savons ou des pains de nettoyage.

Les compositions de l'invention peuvent être également utilisées comme produit de  
20 soin bucco-dentaire tel que des pâtes dentifrices, des bains de bouche.

Les compositions peuvent être des produits pour le maquillage tels que des crèmes pour le visage, des fonds de teint, des mascaras, des eye-liner, des rouges à lèvres.

25 Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement non-thérapeutique cosmétique de la peau, du cuir chevelu, des cheveux, des cils, des sourcils, des ongles ou des muqueuses, caractérisé par le fait qu'on applique sur le support kératinique une composition telle que définie ci-dessus, selon la technique d'utilisation habituelle de cette composition. Par exemple : application de crèmes, de gels, de  
30 sérums, de lotions, de laits sur la peau, le cuir chevelu et/ou les muqueuses.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans présenter un caractère limitatif.

### EXEMPLE DE PREPARATION A

Dans un ballon de 5 litres muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre et d'un dispositif de conduite pour l'azote et pour l'ammoniaque, on introduit 2006,2 g de tertio-butanol puis 340,0 g d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique que l'on disperse dans la solution sous forte agitation. Après 30 minutes, on ajoute l'ammoniaque par le conduit supérieur du ballon et on maintient le mélange réactionnel pendant 30 minutes à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un pH de l'ordre de 6-6,5. On introduit ensuite 32,0 g d'une solution de triméthylolpropane triacrylate à 25% dans le tertio-butanol et on chauffe jusqu'à 60°C tandis que le milieu réactionnel est simultanément rendu inerte par apport de l'azote dans le ballon. Une fois cette température atteinte, on ajoute du dilauroylperoxyde. La réaction se déclenche aussitôt, ce qui se traduit par une montée de température et par une précipitation du polymérisat. 15 minutes après le début de la polymérisation, on introduit un courant d'azote. 30 minutes après l'ajout de l'amorceur, la température du milieu réactionnel atteint un maximum de 65-70°C. 30 minutes après avoir atteint cette température, on chauffe au reflux et on maintient dans ces conditions pendant 2 heures. On observe au cours de la réaction la formation d'une pâte épaisse. On refroidit jusqu'à la température ambiante et on filtre le produit obtenu. La pâte récupérée est ensuite séchée sous vide à 60-70°C pendant 24 heures. On obtient 391 g de poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé, ayant viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD, mobile 4, à une vitesse de rotation de 100 tours/minutes dans une solution d'eau à 2 % et à 25 °C allant de 15000 cps à 35.000 cps. La viscosité du polymère sera choisie et contrôlée selon des moyens classiques en fonction de l'application cosmétique envisagée.

Le rayon hydrodynamique du polymère obtenu dans une solution aqueuse déterminé par diffusion de la lumière dynamique est de 440 nm.

### EXEMPLE DE PREPARATION B

Dans un ballon de 5 litres muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre et d'un dispositif de conduite pour l'azote et pour l'ammoniaque, on introduit 2006,2 g de tertio-butanol puis 340,0 g d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique que l'on disperse dans la solution sous forte agitation. Après 30 minutes, on

ajoute l'ammoniaque par le conduit supérieur du ballon et on maintient le mélange réactionnel pendant 30 minutes à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un pH de l'ordre de 6-6,5. On introduit ensuite 19,2 g d'une solution de triméthylolpropane triacrylate à 25% dans le tertio-butanol et on chauffe jusqu'à 60°C tandis que le milieu réactionnel est simultanément rendu inerte par apport de l'azote dans le ballon. Une fois cette température atteinte, on ajoute du dilauroylperoxyde. La réaction se déclenche aussitôt, ce qui se traduit par une montée de température et par une précipitation du polymérisat. 15 minutes après le début de la polymérisation, on introduit un courant d'azote. 30 minutes après l'ajout de l'amorceur, la température du milieu réactionnel atteint un maximum de 65-70°C. 30 minutes après avoir atteint cette température, on chauffe au reflux et on maintient dans ces conditions pendant 2 heures. On observe au cours de la réaction la formation d'une pâte épaisse. On refroidit jusqu'à la température ambiante et on filtre le produit obtenu. La pâte récupérée est ensuite séchée sous vide à 60-70°C pendant 24 heures. On obtient 391 g de poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé, ayant une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD, mobile 4, à une vitesse de rotation de 100 tours/minutes dans une solution d'eau à 2 % et à 25 °C de l'ordre de 7000 cps.

20 Le rayon hydrodynamique du polymère obtenu dans une solution aqueuse déterminé par diffusion de la lumière dynamique est de 160 nm.

**EXAMPLE 1:**                      Shampooing

- |    |   |                        |           |
|----|---|------------------------|-----------|
| 25 | - Lauryl éther sulfate de Sodium                                  | 10 g                   | MA        |
|    | vendu sous le nom d'EMPICOL ESB3/FL                               |                        |           |
|    | par la Société ALBRIGHT ET WILSON                                 |                        |           |
|    | - Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et | 1,5 g                  | MA        |
|    | neutralisé par de l'ammoniaque préparé selon le procédé de        |                        |           |
| 30 | l'exemple de préparation B de viscosité de l'ordre de 7.000 cps   |                        |           |
|    | dans une solution d'eau à 2% et à 25°C                            |                        |           |
|    | - Acide citrique  | 3 g                    |           |
|    | - Eau   | pH ajusté à 4,8 (NaOH) | qsp 100 g |

Ce shampoing se présente sous l'aspect d'un liquide translucide épaissi. Il possède de bonnes propriétés moussantes.

**EXEMPLE 2 : Shampoing**

- 5
- Lauryl éther sulfate de triéthanolamine 5 g MA
  - Lauryl éther sulfate de monoéthanolamine 5 g MA
  - Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et 1,0 g MA  
neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de
  - 10 l'exemple de préparation B de viscosité de l'ordre de 7.000 cps  
dans une solution d'eau à 2% et à 25°C
  - Hydroxyéthylcellulose réticulée par l'épichlorhydrine  
et quaternisée par la triéthanolamine 0,1 g
  - Eau pH ajusté à 7,8 (NaOH) qsp 100 g

15

Ce shampoing se présente sous l'aspect d'un liquide translucide épaissi. Il possède de bonnes propriétés moussantes.

**EXEMPLE 3 : Gel de coiffage**

20

- Copolymère vinylpyrrolidone/diméthylamino  
éthylméthacrylate vendu sous le nom  
COPOLYMER 845 par la société ISP 1 g MA
- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé 1,0 g MA
- 25 et neutralisé par de l'ammoniaque préparé selon le procédé  
de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 15.600 cps  
dans une solution d'eau à 2% et à 25°C
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 (AMP) pH ajusté à 7,5 qs
- Ethanol absolu 8,7 g
- 30 - Parfum, conservateur, colorant qs
- Eau déminéralisée qsp 100 g

On obtient un gel stable, épais, transparent, onctueux et homogène.



**EXEMPLE 4 :** Gel transparent solaire

- Glycérol 4 g
- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé 1,0 g MA
- 5 et neutralisé par de l'ammoniaque préparé selon le procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C
- Acide benzène-1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique)] 6 g
- 10 en solution aqueuse à 33%
- Propylèneglycol 18 g
- Eau déminéralisée stérilisée 70 g
- pH = 1,7

15 On obtient un gel stable, épais, transparent, onctueux et homogène.

**EXEMPLE 5 :** Gel transparent anti-moustiques

- Glycérol 4 g
- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé 0,8 g MA
- 20 et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C
- N-butyl, N-acétyl aminopropionate d'éthyle 15 g
- N,N diéthyl-M- toluamide 20 g
- 25 - Propylèneglycol 18 g
- Ethanol à 96° 23 g
- Eau déminéralisée stérilisée 19,2 g
- pH = 3,95

30 On obtient un gel stable, épais, transparent, onctueux et homogène.

**EXEMPLE 6 :** Gel douche

- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et 1,2 g MA
- 35 neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de

l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps  
dans une solution d'eau à 2% et à 25°C

	- Myristyl glycol de suif hydrogéné	1 g
	- Sel de sodium du p-hydroxybenzoate de méthyle	0,215 g
5	- Sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique	0,26 g
	- Glycérol	4 g
	- Copolymère chlorure de diméthyl diallyl ammonium/ acrylamide 50/50 en solution aqueuse à 8%	0,5 g
10	- Diméthylol-1,3 diméthyl-5,5 hydantoïne en solution aqueuse de 55%	0,172 g
	- Lauryl ether sulfate de sodium à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène	10 g
	- Lauryl sulfate de triéthanolamine en solution aqueuse à 40%	25 g
	- Cocoylbétaïne en solution aqueuse à 32%	5 g
	- Parfum	0,15 g
15	- NaOH qs pH 7,5	
	- Eau déminéralisée stérilisée qsp	100 g

On obtient un gel douche stable, transparent, onctueux et homogène et ayant de  
bonnes propriétés moussantes.

20

#### EXEMPLE 7 : Gel douche

	- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de	1,2 g MA
25	l'exemple de préparation B de viscosité de l'ordre de 7.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C	
	- Myristyl glycol de suif hydrogéné	1 g
	- Sel de sodium du p-hydroxybenzoate de méthyle	0,215 g
	- Sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique	0,26 g
30	- Glycérol	4 g
	- Copolymère chlorure de diméthyl diallyl ammonium/ acrylamide 50/50 en solution aqueuse à 8%	0,5 g
	- Diméthylol-1,3 diméthyl-5,5 hydantoïne en solution aqueuse de 55%	0,172 g
35	- Lauryl éther sulfate de sodium à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène	10 g

	- Lauryl sulfate de triéthanolamine en solution aqueuse à 40%	25 g
	- Cocoylbétaïne en solution aqueuse à 32%	5 g
	- Parfum	0,15 g
	- HCl	qs pH 5,5
5	- Eau déminéralisée stérilisée	qsp 100 g

On obtient un gel douche stable, transparent, onctueux et homogène et ayant de bonnes propriétés moussantes.

10 **EXEMPLE 8 :** Bain de bouche

	- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps	0,1 g MA
15	dans une solution d'eau à 2% et à 25°C	
	- P-hydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
	- Glycérol	5 g
	- Mono-laurate de sorbitane oxyéthylène à 20 moles d'oxyde d'éthylène	0,4 g
20	- Lauryl sulfate de sodium en poudre	0,25 g
	- Fluorure de sodium	0,05 g
	- Ethanol à 96°	5 g
	- Parfum	18 g
	- NaOH	qs pH 7,5
25	- Eau déminéralisée stérilisée	qsp 100 g

On obtient un liquide stable, transparent et homogène.

30 **EXEMPLE 9 :** Bain de bouche

	- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps	0,1 g MA
	dans une solution d'eau à 2% et à 25°C	
35	- P-hydroxybenzoate de méthyle	0,1 g

	- Glycérol		5 g
	- Mono-laurate de sorbitane oxyéthylé à 20 moles d'oxyde d'éthylène		0,4 g
	- Lauryl sulfate de sodium en poudre		0,25 g
5	- Fluorure de sodium		0,05 g
	- Ethanol à 96°		5 g
	- Parfum		18 g
	- HCl	qs pH 5	
	- Eau déminéralisée stérilisée	qsp	100 g

10

On obtient un liquide stable, transparent et homogène.

**EXEMPLE 10 : Gel rafraîchissant hydratant**

15	- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation B de viscosité de l'ordre de 7.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C	1,5 g MA
	- Glycérine	3 g
20	- Alcool éthylique à 96° dans l'eau	20 g
	- Eau déminéralisée stérilisée	qsp 100 g
	pH 4,8	

On obtient un gel transparent, stable et homogène.

25

**EXEMPLE 11 : Crème de soin (émulsion huile-dans-eau)**

*Phase grasse*

	- Monostéarate de sorbitan à 20 moles d'oxyde d'éthylène	1 g
30	- Stéarate de glycérol	2 g
	- Acide stéarique	1,4 g
	- Triéthanolamine	0,7 g
	- Alcool cétylique	0,5 g
	- Huile de tournesol	15 g
35	- Cyclométhicone	5 g

*Phase aqueuse*

- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation B de viscosité de l'ordre de 7.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C 1,2 g MA
- Glycérine 5 g
- Conservateur 0,25 g
- Parfum 0,15 g
- 10 - Eau déminéralisée stérilisée qsp 100 g  
pH 6,5

On obtient une crème lisse, blanche et brillante.

15 **EXEMPLE 12 :** Lait hydratant (émulsion huile-dans-eau)

*Phase grasse*

- Composition autoémulsionnable vendue sous le nom MONTANOV 68 par la société SEPPIC 2,5 g
- Huile de jojoba 3 g
- 20 - Huile de maïs 13 g

*Phase aqueuse*

- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C 0,1 g MA
- Glycérine 5 g
- Conservateur qs
- 25 - Eau déminéralisée stérilisée qsp 100 g
- 30 pH 6,0

Ce lait s'applique facilement sur le visage et sur le corps et est plus particulièrement doux à l'application.

**EXEMPLE 13 :** Crème nettoyante visage et corps  
(émulsion huile-dans-eau)

*Phase grasse*

- Huile de jojoba 20 g

5

*Phase aqueuse*

- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et  
neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de  
l'exemple de préparation B de viscosité de l'ordre de 7.000 cps

2 g MA

10 dans une solution d'eau à 2 % et à 25°C

- Alkyl(C<sub>8</sub>/C<sub>10</sub>/C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>/C<sub>16</sub>;29/37/23/9/2)polyglucoside-1,4 6 g

- Glycérine 5 g

- Conservateur qs

- Eau déminéralisée stérilisée qsp pH 5 100 g

15

On obtient une crème lisse, onctueuse, brillante et moussante.

**EXEMPLE 14 :** Gel-crème contour des yeux  
(émulsion huile-dans-eau)

20

*Phase grasse*

- PEG-20 stéarate 1,65 g

- Alcool cétylique 1,05 g

25 - Glycéryl stéarate 0,3 g

- Cyclométhicone 6 g

*Phase aqueuse*

- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé 1,5 g MA

30 et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de  
l'exemple de préparation B de viscosité de l'ordre de 7.000 cps  
dans une solution d'eau à 2% et à 25°C

- Glycérine 5 g

- Conservateur qs

35 - Eau distillée qsp 100 g

pH 5

On obtient une crème gélifiée, légèrement translucide, brillante et homogène.

5 **EXEMPLE 15 :** Crème hydratante  
(émulsion huile-dans-eau)

*Phase grasse*

	- Polysorbate 60	0,8 g
10	- Alcool stéarique	1,0 g
	- Glycéryl stéarate (AND) PEG100 stéarate	1,0 g
	- Polyisobutène hydrogéné	10 g
	- Parfum	0,3 g

15 *Phase aqueuse*

	- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C	1,0 g MA
20	- Glycérine	5,0 g
	- Conservateur	qs
	- Eau distillée	qs
		100 g

**ESSAIS COMPARATIFS**

25

On étudie l'aspect macroscopique de compositions (1) selon l'invention, épaissies par un polymère Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C.

30

On compare ces compositions à des compositions (2) selon l'art antérieur contenant comme épaississant un polymère Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) non réticulé tel que le produit commercial COSMEDIA HSP1160 vendu par HENKEL.

35

On fait varier dans chaque type de composition la concentration en polymère épaississant ainsi que le pH de 2 à 7.

Les compositions du type (1) et du type (2) ont comme formulation :

5

### COMPOSITION (1)

	- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C			0,5-2 g MA
10	- Eau distillée	qs	pH 2 à 7	100 g

### COMPOSITION (2)

15

- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique)				0,5-11 g	MA
non-réticulé et neutralisé par de la triéthanolamine					
vendu sous le nom COSMEDIA HSP1160					
- Eau distillée	qs	pH 2 à 7		100 g	

20

On obtient avec les compositions (1), des gels ou des crèmes, plus ou moins épaissis, stables, homogènes, non-collants et non-filants.

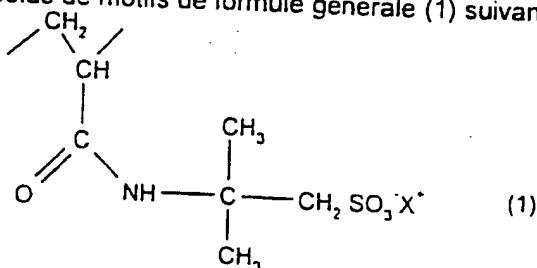
On obtient avec les compositions (2), des gels fluides, instables, hétérogènes, 25 poisseux, filants et collants même à des concentrations élevées en polymère épaississant (11% en matière active).



## REVENDEICATIONS

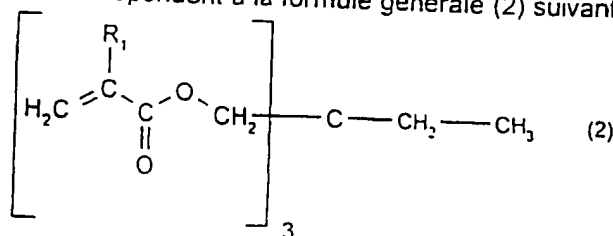
1. Utilisation comme produit cosmétique de polymères poly(acide 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et neutralisés à au moins 90%.
2. Utilisation comme agent épaississant et/ou gélifiant dans des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques de poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et neutralisés à au moins 90%.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et neutralisés à au moins 90% comprennent, distribués de façon aléatoire :

a) de 90 à 99,9% en poids de motifs de formule générale (1) suivante :



dans laquelle  $\text{X}^+$  désigne un cation ou un mélange de cations, au plus 10% mol des cations  $\text{X}^+$  pouvant être des protons  $\text{H}^+$  ;

- b) de 0,01 à 10% en poids de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux doubles-liaisons oléfiniques ; les proportions en poids étant définies par rapport au poids total du polymère.
4. Utilisation selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et neutralisés à au moins 90% comportent un nombre de motifs de formule (1) dans une quantité suffisamment élevée pour obtenir des particules de polymère dont le volume hydrodynamique en solution d'eau présente un rayon allant de 10 à 500 nm et dont la distribution est homogène et unimodale.
5. Utilisation selon la revendication 3 ou 4, caractérisée par le fait que les poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et neutralisés à au moins 90% comportent de 98 à 99,5 % en poids de motifs de formule (1) et de 0,2 à 2 % en poids de motifs réticulants.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisée par le fait que dans la formule (1) le cation  $\text{X}^+$  est  $\text{NH}_4^+$ .
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisée par le fait que les monomères réticulants répondent à la formule générale (2) suivante :



dans laquelle  $R_1$  désigne un atome d'hydrogène ou un alkyle en  $C_1-C_4$ .

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) est réticulé par le triméthylol propane triacrylate.

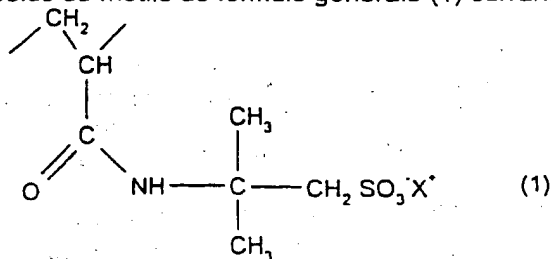
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, caractérisée par le fait que les polymères de formule (1) présentent une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD, mobile 4, vitesse 100 tours/minute, dans une solution d'eau à 2 % et à 25 °C, supérieure ou égale à 1000 cps.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, caractérisée par le fait que les polymères de formule (1) présentent une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD, mobile 4, vitesse 100 tours/minute, dans une solution d'eau à 2 % et à 25 °C allant de 5000 à 40000 cps et plus particulièrement de 6500 à 35000 cps.

11. Composition cosmétique ou dermatologique, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé à au moins 90%.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé comprend, distribués de façon aléatoire :

a) de 90 à 99,9% en poids de motifs de formule générale (1) suivante :



dans laquelle  $X^+$  désigne un cation ou un mélange de cations, au plus 10% mol des cations  $X^+$  pouvant être des protons  $H^+$  ;

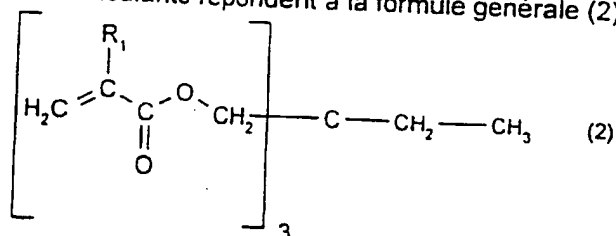
b) de 0,01 à 10% en poids de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux doubles-liaisons oléfiniques ; les proportions en poids étant définies par rapport au poids total du polymère.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé comporte un nombre de motifs de formule (1) dans une quantité suffisamment élevée pour obtenir des particules de polymère dont le volume hydrodynamique en solution d'eau présente un rayon allant de 10 à 500 nm et dont la distribution est homogène et unimodale.

14. Composition selon la revendication 12 ou 13, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé comporte de 98 à 99,5 % en poids de motifs de formule (1) et de 0,2 à 2 % en poids de motifs réticulants.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisée par le fait que dans la formule (1) le cation  $X^+$  est  $NH_4^+$ .

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisée par le fait que les monomères réticulants répondent à la formule générale (2) suivante :



5 dans laquelle R<sub>1</sub> désigne hydrogène ou un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) est réticulé par le triméthylol propane triacrylate.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé présente une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD dans une solution d'eau à 2 % et à 25 °C supérieure ou égale à 1000 cps.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 18, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé présente une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD dans une solution d'eau à 2 % et à 25 °C allant de 5000 à 40000 cps et plus particulièrement de 6500 à 35000 cps.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 19, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé est présent dans des concentrations allant préférentiellement de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition et plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 20, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de dispersion du type lotion ou sérum ; de gel aqueux ou huileux ; d'émulsion de consistance liquide ou semi-liquide du type lait, obtenue par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (huile/eau) ou inversement (eau/huile) ; de suspensions ou d'émulsions de consistance molle, semi-solide ou solide du type crème, gel ; de pain solide.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 21, caractérisée par le fait qu'elle contient un milieu aqueux cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH allant de 1 à 13.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 23, caractérisée en ce que le milieu cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable est constitué d'eau ou d'eau et au moins un solvant organique choisi dans le groupe constitué par les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques lipophiles, les solvants amphiphiles ou leurs mélanges.

25. Composition selon la revendication 24, caractérisée en ce que les solvants organiques sont choisis dans le groupe constitué par les alcools mono- ou polyfonctionnels, les polyéthylène glycols éventuellement oxyéthylénés, les esters de propylène glycol, le sor-

bitol et ses dérivés, les di-alkyles d'isosorbide, les éthers de glycol et les éthers de propylène glycol, les esters gras.

5 26. Composition selon la revendication 24 ou 25, caractérisée en ce que le ou les solvants organiques représentent de 5 % à 98 % du poids total de la composition.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 26, caractérisée en ce qu'elle comprend en plus au moins une phase grasse.

10 28. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 27, caractérisée en ce que la phase grasse représente de 0 à 50% du poids total de la composition.

15 29. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 28, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les gélifiants et/ou épaississants classiques aqueux ou lipophiles ; des actifs hydrophiles ou lipophiles ; des conservateurs ; des antioxydants ; des parfums ; des émulsionnants ; des agents hydratants ; des émoullients ; des sequestrants ; des tensio-actifs ; des polymères ; des agents alcalinisants ou acidifiants ; des charges ; des agents anti-radicaux libres ; des céramides ; des filtres solaires ; des répulsifs pour insectes ; des agents amincissants ;  
20 des matières colorantes ; des bactéricides ; des antipelliculaires.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 29, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit capillaire rincé ou non-rincé pour le lavage, le soin, le conditionnement, le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux.

25 31. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 29, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit de soin et/ou d'hygiène.

30 32. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 29, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit de maquillage.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 29, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit antisolaire.

35 34. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 29, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit de soin bucco-dentaire.

40 35. Procédé de traitement non-thérapeutique cosmétique de la peau, du cuir chevelu, des cheveux, des cils, des sourcils, des ongles ou des muqueuses, caractérisé par le fait qu'on applique sur le support une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 11 à 29.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/FR 97/01098

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/06 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 698 004 A (L'OREAL) 20 May 1994 see page 4, line 13 - line 19; claims 1-16; example 5 ---	1-5, 11-15
A	FR 2 681 245 A (L'OREAL) 19 March 1993 see page 9, line 11 - line 19; claims 1-23; example 1 ---	1-35
X	EP 0 466 184 A (HELENE CURTIS) 15 January 1992 see page 9, line 26 - line 30; claims 1-20; examples 1,6,21 -----	1-5, 11-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 October 1997

Date of mailing of the international search report

11.11.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Willekens, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/01098

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2698004 A	20-05-94	EP 0603019 A JP 6211626 A US 5368850 A	22-06-94 02-08-94 29-11-94
FR 2681245 A	19-03-93	AT 131038 T AU 672759 B AU 2650192 A CA 2096430 A DE 69206595 D DE 69206595 T EP 0557512 A ES 2080518 T WO 9305762 A JP 6505504 T US 5470551 A	15-12-95 17-10-96 27-04-93 18-03-93 18-01-96 02-05-96 01-09-93 01-02-96 01-04-93 23-06-94 28-11-95
EP 466184 A	15-01-92	US 5034218 A AT 129403 T AU 639810 B AU 8040491 A CA 2046994 A DE 69114063 D DE 69114063 T FI 98701 B IL 98789 A JP 4230310 A NO 180565 B US 5114706 A	23-07-91 15-11-95 05-08-93 16-01-92 14-01-92 30-11-95 04-04-96 30-04-97 12-09-96 19-08-92 03-02-97 19-05-92

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema internationale No  
PCT/FR 97/01098

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 A61K7/06 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 698 004 A (L'OREAL) 20 mai 1994 voir page 4, ligne 13 - ligne 19; revendications 1-16; exemple 5 ---	1-5, 11-15
A	FR 2 681 245 A (L'OREAL) 19 mars 1993 voir page 9, ligne 11 - ligne 19; revendications 1-23; exemple 1 ---	1-35
X	EP 0 466 184 A (HELENE CURTIS) 15 janvier 1992 voir page 9, ligne 26 - ligne 30; revendications 1-20; exemples 1,6,21 -----	1-5, 11-15

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 octobre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

1 1. 11. 97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Willekens, G

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 97/01098

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2698004 A	20-05-94	EP 0603019 A	22-06-94
		JP 6211626 A	02-08-94
		US 5368850 A	29-11-94
-----			
FR 2681245 A	19-03-93	AT 131038 T	15-12-95
		AU 672759 B	17-10-96
		AU 2650192 A	27-04-93
		CA 2096430 A	18-03-93
		DE 69206595 D	18-01-96
		DE 69206595 T	02-05-96
		EP 0557512 A	01-09-93
		ES 2080518 T	01-02-96
		WO 9305762 A	01-04-93
		JP 6505504 T	23-06-94
		US 5470551 A	28-11-95
-----			
EP 466184 A	15-01-92	US 5034218 A	23-07-91
		AT 129403 T	15-11-95
		AU 639810 B	05-08-93
		AU 8040491 A	16-01-92
		CA 2046994 A	14-01-92
		DE 69114063 D	30-11-95
		DE 69114063 T	04-04-96
		FI 98701 B	30-04-97
		IL 98789 A	12-09-96
		JP 4230310 A	19-08-92
		NO 180565 B	03-02-97
US 5114706 A	19-05-92		
-----			